

NOVEL METHOD FOR POLYMERIZING A VINYL COMPOUND IN THE PRESENCE OF A CARBON DIOXIDE MEDIUM

Patent number: DE1745386
Publication date: 1972-03-09
Inventor: FUKUI KENICHI; KAGYA TSUTOMU; FUJII KUNIYOSHI; TORIUCHI YAHIKO; YOKOTA HISAO
Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO
Classification:
- **international:** C08F1/08
- **european:** B01J3/00S; C08F2/06; C08F14/06
Application number: DE19671745386 19670519
Priority number(s): JP19660032247 19660519

Also published as



US352222

GB117271

Abstract not available for DE1745386

51

Int. Cl.:

C 08 f, 1/08

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

39 b4, 1/08

OFFENTLICHKEIT

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1 745 386

Aktenzeichen: P 17 45 386.0 (S 109941)

Anmeldetag: 19. Mai 1967

Offenlegungstag: 9. März 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

19. Mai 1966

33

Land:

Japan

31

Aktenzeichen:

32247-66

64

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren aus Vinyl

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Sumitomo Chemical Co. Ltd., Osaka (Japan)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Jung, E., Dr.-Chem. Dr. phil.; Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;
Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Fukui, Kenichi; Kagya, Tsutomu; Kyoto; Yokota, Hisao, Kobe;
Toriuchi, Yahiko, Toyonaka; Fujii, Kuniyoshi, Suita (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 20. 2. 1970
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1 745 386

DIPL.-CHEM. DR. ELISABETH JUNG
DIPL.-CHEM. DR. VOLKER VOSSIUS
DIPL.-PHYS. DR. JURGEN SCHIRDEWAHN
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 23. 19. Aug. 1970
CLEMENSSTRASSE 30
TELEFON 345067
TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN
TELEX 5-29686

1745386

P 17 45 386.0-44

u.Z.: C 715 C (Vo/Pi/kä)

POS-11060

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LTD.,

Osaka, Japan

" Verfahren zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren aus
Vinyl "

Priorität: 19. Mai 1966, Japan, Nr. 32 247/66

Die durch Polymerisation von monomeren Vinylverbindungen, wie Vinylchlorid, Acrylnitril oder Methylacrylat, durch Einwirkung eines Katalysators erhaltenen Polymeren wurden bisher auf verschiedenen Anwendungsgebieten, z.B. als Kunststoffe oder Fasern, verwendet und stellen nun einen wesentlichen Rohstoff für die Industrie dar. Diese Polymeren werden üblicherweise durch Polymerisation von Monomeren in einem Dispergiermittel, wie Wasser, oder organischen Lösungsmitteln durch Einwirkung eines Katalysators hergestellt, und deshalb sind Verfahren zur Abtrennung des erhaltenen Polymeren aus dem Dispergiermittel, Waschen und weitere Trocknung unbedingt erforderlich.

Beispielsweise wird die Polymerisation von Vinylchlorid nach den üblichen Verfahren in folgender Weise durchgeführt: Vinyl-

209811/1380

Neue Unterlagen (Art. 7 Abs. 2 Nr. 1 Satz 2 des Änderungsges.)

chlorid wird in dem als Dispergiermittel dienenden Wasser dispergiert oder emulgiert, und die Polymerisation wird unter Verwendung eines Peroxids als Katalysator durchgeführt. Jedoch sind Einrichtungen mit grosser Kapazität unumgänglich notwendig für die Nachbehandlungsverfahren zum Waschen und Trocknen des Polymeren. Weiterhin verbleibt das verwendete Emulgiermittel unvermeidlich in dem erhaltenen Polymeren und stellt häufig die Ursache für eine Schädigung der Qualität des Produktes dar. Zur Vermeidung derartiger Nachteile wurde ein Spezialverfahren, beispielsweise ein Polymerisationsverfahren in Masse, beschrieben und wird im technischen Maßstab durchgeführt (USA.-Patentschrift 2 715 117 und Chem. Eng., 20. Dez. 1965, Seite 74). Bei diesem Verfahren sind jedoch Reaktionsgefsse von spezieller Art erforderlich, beispielsweise ein horizontaler sich drehender Reaktor vom Kugelmhlentyp und eine komplizierte maschinelle Einrichtung.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren aus monomeren Vinylverbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Polymerisation bei Temperaturen von -78 bis 100°C bei erhöhtem Druck in flüssigem Kohlendioxid durchführt.

Die Erfindung beruht auf der Feststellung, dass falls ein oder mehrere monomere Vinylverbindungen unter der Einwirkung eines Katalysators homopolymerisiert oder copolymerisiert werden, Kohlendioxid als sehr brauchbares Lösungsmittel oder Dispergiermittel bei der Polymerisations- oder Copolymerisationsreaktion dienen kann. D.h. es wurde festgestellt, dass das als Verdn-

nungsmittel verwendete Kohlendioxid bei der Polymerisation von Vinylchlorid, Acrylnitril oder anderen Vinylverbindungen unter der Einwirkung eines Katalysators in flüssigem Kohlendioxid die Polymerisation- oder Copolymerisationsreaktion nicht stört. Weiterhin ergaben sich bei der Verwendung von Kohlendioxid als Verdünnungsmittel in dieser Weise eine Anzahl von Vorteilen, die nachfolgend beschrieben werden.

Kohlendioxid ist im Vergleich zu sonstigen organischen Lösungsmitteln sehr billig und lässt sich leicht abtrennen und als Gas zurückgewinnen, indem der Druck des Systems nach beendeter Umsetzung oder nach dem Austragen des Polymergemisches aus der Polymerisationszone im Fall einer kontinuierlich durchgeführten Polymerisation auf Atmosphärendruck gesenkt wird. Weiterhin wird das erhaltene Polymere im allgemeinen in flüssigem Kohlendioxid nicht gelöst, und deshalb kann das gebildete Polymere in den meisten Fällen in Form eines Pulvers erhalten werden.

Darüberhinaus wird im Infrarotabsorptionsspektrum des dabei erhaltenen Polymeren keine vom Kohlendioxid stammende Absorptionsbande einer Carbonylgruppe beobachtet. Diese Tatsache belegt, dass Kohlendioxid lediglich als Dispergiermittel wirksam ist und nicht als Comonomeres bei der Polymerisation reagiert.

Die Polymerisation von Vinylchlorid ist eines der Beispiele für die vorteilhafte Anwendbarkeit des Verfahrens der Erfindung. Aufgrund des erfindungsgemässen Verfahrens kann das Vinylchloridpolymere sehr einfach hergestellt werden, obwohl ein geringfügig höherer Reaktionsdruck als bei den üblichen Verfahren angewandt wird. Wenn nämlich Vinylchlorid in flüssigem Kohlendioxid

209811/1380

BAD ORIGINAL

oxid polymerisiert wird, kann das pulverartige Polymere erhalten werden, indem lediglich der Druck des Polymerisationsgefäßes nach Beendigung der Umsetzung auf Atmosphärendruck gesenkt wird, wodurch nichtumgesetzte Monomere und Kohlendioxid zurückgewonnen werden. Das erhaltene pulverartige Polymere kann als Produkt ohne irgendeine weitere Nachbehandlung, wie Waschen und Trocknen, so wie es ist entsprechend seinem Verwendungszweck eingesetzt werden. Die vorstehend als Beispiel gebrachte Polymerisation von Vinylchlorid dient lediglich zur Erläuterung der Erfindung, und ähnliche Vorteile ergeben sich bei einer Anzahl von Homopolymerisationen oder Copolymerisationen von Vinylverbindungen.

Als im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbare Vinylverbindungen seien Äthylenhalogenide, Styrol und dessen substituierte Verbindungen, Vinylmonomere, die andere aromatische Ringe oder heterocyclische Ringe enthalten, Acrylsäure, Vinylacetat und deren Derivate, Methacrylsäure und deren Ester, Vinylester und Verbindungen, die Vinylgruppen aufweisen, wie Vinyläther, als allgemeine Beispiele aufgeführt.

Spezielle Beispiele für erfindungsgemäss geeignete Vinylverbindungen sind Vinylchlorid, Tetrafluoräthylen, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid, Dichloräthylen, Styrol, Methylstyrol, Dimethylstyrol, Äthylstyrol, Vinylstyrol, Chlorstyrol, Inden, Vinylnaphthalin, Vinylfuran, Acrylsäure, Acrylchlorid, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylsäure, Methacrylnitril, Methylacrylat, Äthylacrylat, Vinylacrylat, Allylacrylat, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Vinylmethacrylat, Allylmethacrylat, Benzylmethacrylat,

Vinylacetat, Vinylchloracetat, Vinylstearat, Äthylvinyläther und ähnliche Verbindungen.

Bei dem gemäss dem Verfahren der Erfindung verwendeten Kohlendioxid ist im allgemeinen eine Reinheit oberhalb 99,0 Volumenprozent erforderlich, jedoch kann das in Zylindern im Handel befindliche Kohlendioxid, so wie es ist, verwendet werden. Die Konzentration des eingesetzten Kohlendioxids liegt zwischen einem Viertel bis zum 20-fachen des Gewichtes des oder der eingesetzten Monomeren, besonders bevorzugt wird jedoch eine Menge zwischen dem einfachen bis zu dem 4-fachen des Gewichtes des Monomeren.

Gewöhnlich kann ein radikalischer Initiator als Katalysator für die Polymerisation verwendet werden. Als radikalische Polymerisationsinitiatoren werden gewöhnlich Radikalbildner verwendet, z.B. Diacrylperoxide, Dialkylperoxide, Alkylhydroperoxide, Alkylperoxycarbonate, Azobisnitrile, azobissubstituierte Alkane, cyclische Azobisnitrile, Diazoaminobenzole und ähnliche. Weiterhin können organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, Acetylperoxid, Ketonperoxid, Diisopropylperoxydicarbonat, Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid oder Di-t-butylperoxid, Azobisnitrile, wie 2,2'-Azobisisobutyronitril oder 2,2'-Azobispropionitril, Azo- und Diazoverbindungen, wie Diazoaminobenzol, Nitrosoacylarylamine, Azothioäther oder p-Nitrobenzoldiazoniumverbindungen, N-Nitrosoacylanilid, Tetraphenylsuccinonitril und Nitrosophenylharnstoff verwendet werden. Im allgemeinen sind Vinyläther durch Einwirkung von radikalischen Polymerisationsinitiatoren schwer polymerisierbar, jedoch können in diesen Fällen als Katalysatoren Halogenide vom Friedel-Crafts-Typ, wie

Titantetrachlorid, oder eine Bortrifluorid-Ätherats-Komplexverbindung als Polymerisationsinitiatoren eingesetzt werden. Weiterhin können in einigen Fällen einfache Organoaluminiumverbindungen, wie Triäthylaluminium, oder Koordinationskatalysatoren, die aus einer Organoaluminiumverbindung und einem Titanchlorid, wie Titantetrachlorid, bestehen, als Katalysatoren verwendet werden.

Diese Katalysatoren können dem Polymerisationssystem als solche zugesetzt werden, jedoch ist es bisweilen günstig, den Katalysator in gelöster Form einzusetzen. In solchen Fällen wird ein organisches Lösungsmittel, wie Kohlenwasserstoffe oder Äther, eingesetzt, jedoch ist es entsprechend dem Prinzip der Erfindung besonders wirksam, wenn eine organische Verbindung mit niedrigem Siedepunkt verwendet wird, da dann das verwendete Lösungsmittel nicht im abgetrennten Polymeren zurückgehalten wird. Spezielle Beispiele für Lösungsmittel für den Katalysator mit niedrigem Siedepunkt sind Propan, Butan, Pentan und Dimethyläther.

Bei der Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens können Temperaturen von -78°C bis 100°C angewandt werden. Weiterhin wird die Polymerisation im allgemeinen unter Druck durchgeführt. Die Höhe des angewendeten Druckes / hängt von der Art und Konzentration des eingesetzten Monomeren und der Polymerisationstemperatur ab; man arbeitet jedoch bisweilen bei einem Druck von mehreren 10 bis mehreren 100 Atmosphären.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Sämtliche in den Beispielen beschriebenen Versuche wurden in einem Autoklaven im Einzelansatz durchgeführt, jedoch kann die vorliegende Erfindung, wie nachstehend beschrieben, auch kontinuierlich durchgeführt werden:

209811/1380

Monomeres und Kohlendioxid werden kontinuierlich in einen Autoklaven oder in ein zylindrisches oder röhrenförmiges Druckreaktionsgefäß unter Druck in bestimmten Verhältnissen einzeln oder als Gemisch eingespeist. Ferner wird ein Katalysator zuvor dem Kohlendioxid beigemischt, so dass eine bestimmte Konzentration erhalten wird, oder getrennt in das Druckreaktionsgefäß eingebracht. Das dabei erhaltene Gemisch wird im Druckreaktionsgefäß während eines bestimmten Zeitraums gehalten und das erhaltene Polymere kontinuierlich aus dem Druckreaktionsgefäß zusammen mit Kohlendioxid und nichtumgesetztem Monomeren abgezogen. Das Polymere wird abgetrennt, und andererseits werden Kohlendioxid und nicht umgesetztes Monomeres in das Druckreaktionsgefäß zurückgeführt, wodurch das Polymere kontinuierlich hergestellt wird.

Gemäss den folgenden Beispielen wurden die Monomeren, die bei gewöhnlicher Temperatur in flüssigem Zustand vorliegen, durch Destillation bei Atmosphärendruck oder vermindertem Druck gereinigt und eingesetzt, während die Monomeren, die bei gewöhnlicher Temperatur in gasförmigem Zustand vorliegen, direkt aus einem handelsüblichen Gaszylinder zugefügt wurden. Handelsübliches Kohlendioxid wurde als solches verwendet.

B e i s p i e l 1

0,4 ml einer Lösung von 50 Gewichtsprozent Diisopropylperoxycarbonat in Toluol wurden in einen Autoklaven aus korrosionsbeständigem Stahl mit einem Inhalt von 30 ml eingebracht, der Autoklav dicht verschlossen und durch eine Vakuumpumpe abgesaugt, während er mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Dann wurden 7,1 g

Vinylchlorid und 5,0 g Kohlendioxid zugesetzt. Der Autoklav wurde in ein Wasserbad von 20°C getaucht und darin während 20 Stunden gehalten, worauf nichtumgesetztes Vinylchlorid und Kohlendioxid abgezogen wurden. Es wurde 1,06 g eines weissen pulverigen Polymeren in dem Autoklaven erhalten. Das Durchschnittsmolekulargewicht des erhaltenen Polymeren betrug aufgrund seiner Viskosität 36 300.

B e i s p i e l 2

Es wurden 0,2 ml einer Benzollösung von 2,2'-Azobisisobutyronitril (Konzentration 0,205 g/5 ml) als Katalysator verwendet sowie 5,2 g Styrol und 4,4 g Kohlendioxid eingesetzt. Es wurde das Verfahren von Beispiel 1 angewandt, die Polymerisationstemperatur wurde jedoch bei 50°C gehalten und die Umsetzung ^{während} 20 Stunden durchgeführt. Im Autoklaven verblieb eine durchsichtige, viskose Flüssigkeit. Bei Zugabe von Methanol zu der Flüssigkeit wurde ein weisser Niederschlag erhalten. Nach Waschen und Trocknen wurden 1,2 g Polystyrol erhalten. Das Molekulargewicht des erhaltenen Polymeren betrug 12'000.

B e i s p i e l 3

Die Polymerisation wurde gemäss Beispiel 2 durchgeführt, es wurden jedoch 2,6 g Styrol, 2,5 g Methylmethacrylat und 4,4 g Kohlendioxid eingesetzt. Das erhaltene Polymere bestand aus einer viskosen Flüssigkeit, und durch Zugabe von Methanol wurde ein Niederschlag erhalten. Nach dem Waschen und Trocknen wurde 1,8 g weisses pulveriges Polymeres erhalten. Aus dem Infrarotabsorptionsspektrum des Polymeren ergab sich die Bildung eines Copolymeren im Verhältnis von etwa 1 : 1. Es wurden also Absorptionsbanden,

209811/1380

209811/1380

die bei 696, 755, 840 und 1460 cm^{-1} (Styrol) bzw. bei 985, 1195 und 1725 cm^{-1} (Methylmethacrylat) erhalten. Das Polymere begann sich beim Erhitzen bei 150°C langsam zu zersetzen, war jedoch bis zu 200°C nicht geschmolzen.

Beispiel 4

Die Polymerisation wurde gemäss Beispiel 2 durchgeführt, es wurden jedoch 4,3 g Vinylacetat und 4,4 g Kohlendioxid eingesetzt und 0,2 ml einer n-Butanolösung von 2,2'-Azobisisobutyronitril (Konzentration = 0,23 g/5 ml) als Katalysator verwendet. Nachdem das Kohlendioxid abgelassen war, wurde das erhaltene Polymere zusammen mit dem nicht umgesetzten Monomeren in Aceton gelöst und mit Wasser umgefällt. Dabei wurden 3,4 g kleine Klumpen eines weichen, festen Polymeren erhalten.

Das Durchschnittsmolekulargewicht des Polymeren betrug aufgrund seiner Viskosität $1,6 \times 10^6$.

Beispiel 5

Die Polymerisation wurde gemäss Beispiel 1 durchgeführt, es wurden jedoch 7,2 g Äthylvinyläther und 4,4 g Kohlendioxid eingesetzt, und die Umsetzung wurde bei Raumtemperatur während 20 Stunden unter Verwendung von 0,059 ml Zinntetrachlorid als Katalysator durchgeführt. Dabei wurden 4,1 g eines viskosen, flüssigen Polymeren erhalten.

Anstelle von Zinntetrachlorid wurden auch 0,064 ml Bortrifluorid-Äthylätherat eingesetzt, wobei etwa das gleiche Ergebnis erzielt wurde. Die Zugabe dieser Katalysatoren erfolgte stets in einer Stickstoffatmosphäre.

B e i s p i e l 6

Die Polymerisation wurde gemäss Beispiel 1 durchgeführt, es wurden jedoch 4,4 g Vinylchlorid und 7,2 g Kohlendioxid eingesetzt, und die Umsetzung wurde während 20 Stunden bei 30°C in einem Wasserbad durchgeführt, wobei 0,2 ml einer n-Butanlösung Diisopropylperoxydicarbonat (Konzentration von 0,23 g/5 ml) verwendet wurde. Dabei wurden 2,7 g eines pulvrigen Polymeren erhalten, das teilweise kleine Fragmente enthielt. Aus dem Infrarotabsorptionsspektrum des Polymeren ergab sich, dass das Polymer aus einem Vinylchloridhomopolymeren bestand.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren aus monomeren Vinylverbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation bei Temperaturen von -78 bis 100°C bei erhöhtem Druck in flüssigem Kohlendioxid durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als monomere Vinylverbindung Vinylchlorid, Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Acrylsäure, Vinylacetat oder Äthylvinyläther verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator einen freie Radikale bildenden Initiator ein für Friedel-Crafts-Reaktionen verwendbares Halogenid, eine Organoaluminiumverbindung oder einen aus einer Organoaluminiumverbindung und Titanchlorid bestehenden Koordinationskatalysator verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als freie Radikale bildenden Initiator ein Diaroylperoxid, Di-alkylperoxid, Alkylhydroperoxid, Alkylperoxycarbonat, Azobisnitril, azobissubstituiertes Alkan, cyclisches Azobisnitril oder Diazoaminobenzol verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Halogenid Titan-tetrachlorid oder eine Bortrifluorid-Ätherat-Komplexverbindung verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Organoaluminiumverbindung Triäthylaluminium verwendet.